DE L'OXYDATION.

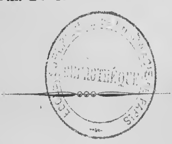
ÉTUDE DES PRINCIPAUX RÉACTIFS OXYDANTS.

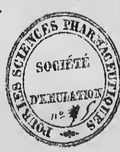
THÈSE

SOUTENUE A L'ÉCOLE DE PHARMACIE,

LE 22 AVRIL 1845,

PAR P.-C. BOUDAULT.





PARIS,
IMPRIMERIE DE BACHELIER,
RUE DU JARDINET, 12.

1845.

DE L'OXYDATION.

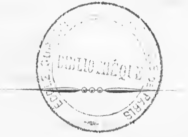
ÉTUDE DES PRINCIPAUX RÉACTIFS OXYDANTS.

THÈSE

SOUTENUE A L'ÉCOLE DE PHARMACIE,

LE 22 AVRIL 1845,

PAR P.-C. BOUDAULT.



PARIS,
IMPRIMERIE DE BACHELIER,
RUE DU JARDINET, 12.

1845.

PROFESSEURS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. DUMÉRIL.
RICHARD.

ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS.

MM. BUSSY, Directeur.
GUIBOURT, Secrétaire, Agent comptable.
CAVENTOU, Professeur titulaire.

PROFESSEURS.

MM.	BUSSY. . . . . GAULTIER DE CLAUBRY.	Chimie.
	LECANU. . . . . CHEVALLIER.	Pharmacie.
	GUIBOURT. . . . . GUILBERT.	Histoire naturelle.
	GUIART.	Botanique.
	CAVENTOU.	Toxicologie.
	SOUBEIRAN.	Physique.

AGRÉGÉS.

MM. BOUDET.
CHATIN.
GOBLEY.
BUIGNET.
HENRY.

A

mon Père et à ma Mère.

Témoignage d'une tendre affection.

P.-C. Boudault.

A Messieurs

J. Pelouze et F. Boudet.

Hommage de reconnaissance et du plus profond respect.

P.-C. Boudault.

DE L'OXYDATION.





ETUDE

DES

PRINCIPAUX RÉACTIFS OXYDANTS.



En 1630, Jean Rey, calcinant du plomb et de l'étain au contact de l'air, remarqua que ces corps avaient augmenté de poids; il attribua cette augmentation à de l'air que les métaux absorbaient.

En 1684, Jean Mayow écrivait que l'augmentation du poids de l'antimoine et du plomb pendant leur calcination était due à la combinaison d'un principe constituant de l'air avec les métaux : c'était, suivant lui, l'*esprit nitro-aérien*.

Bayen, plus tard (1774), observa que le mercure, pour se transformer en chaux de mercure, ne perdait pas de phlogistique, comme le prétendait Stahl; mais qu'au contraire, il prenait du poids par la calcination.

En 1776, Lavoisier, convaincu que l'air était indispensable à la combustion, reconnut qu'une certaine quantité d'air était absorbée pendant que les corps brûlaient, mais que toujours il en restait une partie qui ne pouvait plus être absorbée par le métal. Dès lors, il chercha si c'était réellement l'air qui s'unissait aux corps pendant la combustion; et pour résoudre cet important problème, il fit ses belles expériences de la calcination du mercure au contact de l'air, dans un espace limité.

Il s'agissait de reconnaître d'abord la nature de l'air contenu dans la chaux de mercure : Lavoisier la soumit à l'action de la chaleur, et recueillit le gaz qui s'en dégagea. Le gaz qu'il obtint n'était plus de l'air, il était plus propre que l'air à entretenir la combustion ; c'était l'air éminemment respirable, l'air vital, enfin l'oxygène.

Il était dès lors démontré que les corps, sous l'influence de l'air, pouvaient absorber l'oxygène.

Ce n'est pas seulement au contact de l'air que les corps peuvent s'oxyder ; depuis Lavoisier, les chimistes ont démontré que l'eau, les oxydes métalliques, les acides, pouvaient, en se décomposant, sous certaines influences, céder leur oxygène aux corps qui les environnaient.

Je me suis proposé, dans cette Thèse, d'étudier les principaux réactifs oxydants, et de grouper les divers modes d'oxydation que peut fournir chacun de ces réactifs.

Je passerai en revue l'air et l'oxygène, l'eau, les oxydes métalliques, les acides les plus employés, l'acide sulfurique, l'acide nitrique, les sels qui, comme le chlorate et le nitrate de potasse, peuvent servir d'oxydants énergiques. Je présenterai les réactions du chlore, du brome et de l'iode, qui ne déterminent qu'indirectement l'oxydation : à ces divers groupes, j'ajouterai le cyanogène, qui présente véritablement tous les caractères d'un corps simple ; et je signalerai un nouveau trait de ressemblance entre lui et les haloïdes, en démontrant qu'il peut être aussi, comme eux, un oxydant énergique.

Avant d'entreprendre l'étude des divers oxydants, je dois chercher à définir ce que l'on entend par *phénomène d'oxydation*. Nous avons vu l'air céder son oxygène au mercure sous l'influence de la chaleur ; nous trouverons encore les oxydes métalliques qui pourront présenter la même réaction, sous la même influence ; mais toutes les oxydations ne se feront pas avec la même simplicité et aussi directement.

Nous pourrons rencontrer des cas où il faudra vaincre des affinités contraires, pour que l'oxydation puisse avoir lieu. En chimie organique, certains corps ne feront que s'assimiler l'oxygène ; d'autres fois l'oxygène ne se combinera que pour enlever 1 équivalent d'hy-

drogène et former de l'eau : souvent encore, on le verra s'unir à du carbone, et l'entraîner à l'état d'acide carbonique. Nous rangerons, néanmoins, tous ces faits parmi les phénomènes d'oxydation. Maintenant nous pouvons dire que l'oxydation est la combinaison directe de l'oxygène avec les corps, et qu'il y aura oxydation toutes les fois que les affinités seront en faveur de la réaction oxydante.

Oxydation sous l'influence de l'air et de l'oxygène. — Un très-petit nombre de corps peuvent s'oxyder au contact de l'air parfaitement privé d'humidité, et à la température ordinaire; ainsi le bioxyde d'azote passe à l'état d'acide hypo-azotique. A une température élevée, nous voyons, au contraire, les métaux s'emparer de l'oxygène de l'air parfaitement sec et former des oxydes. Le potassium, chauffé au contact de l'air ou de l'oxygène, prend feu, et brûle jusqu'à ce qu'il soit entièrement converti en bioxyde de potassium. Le fer peut brûler dans l'air, à une température rouge. Le zinc, l'étain, le chrome peuvent se combiner avec l'oxygène à une température rouge; et, en général, il en est de même de tous les métaux, à l'exception de ceux des deux dernières sections de M. Thenard.

Les oxydes métalliques, soumis à la chaleur rouge, peuvent passer à des degrés supérieurs d'oxydation. Quand on expose de la litharge à une température voisine du rouge, il y a suroxydation, formation de minium. La potasse peut donner du bioxyde de potassium lorsqu'on le chauffe pendant un certain temps au contact de l'air ou de l'oxygène.

Les métaux, sous l'influence de l'air humide, et à la température ordinaire, peuvent s'oxyder : il y a non-seulement absorption de l'oxygène de l'air, mais encore décomposition de l'eau, surtout pour ceux des premières sections : ainsi le manganèse se ternit et finit par se convertir en oxyde noir. Le fer se rouille, le zinc et le cuivre présentent les mêmes phénomènes. L'oxydation du plomb, à la température ordinaire par l'air humide, est très-sensible; nous voyons souvent, sur les vieux bâtiments, des plombs qui sont couverts de carbonate de plomb.

On peut interpréter de plusieurs manières l'intervention de l'eau : dans les oxydations au contact de l'air, à la température ordinaire, l'eau dissout l'oxygène ; par conséquent, elle peut le présenter dans un état de condensation plus grand que celui où il est retenu dans l'air. En second lieu, la tendance qu'ont certains oxydes à former des hydrates peut encore expliquer l'influence de l'eau dans ces oxydations. En troisième lieu, on pourrait admettre la décomposition de l'eau ; mais pour expliquer cette décomposition, il faut supposer qu'il se forme d'abord un oxyde hydraté capable de décomposer l'eau, ou de constituer, avec le métal, un élément de la pile, assez puissant pour déterminer la séparation de l'eau en ses éléments. C'est ainsi que l'on peut se rendre compte de la formation de l'ammoniaque.

L'air exerce aussi une action oxydante sur les pyrites, il en oxyde le soufre et le métal, et les transforme en sulfates : ainsi le sulfure de fer donne du sulfate de fer. Le sulfure de zinc, le protosulfure d'étain peuvent aussi s'oxyder ; à une température élevée, ils donnent naissance à de l'acide sulfureux ; le zinc reste à l'état de sous-sulfate, l'étain à l'état d'oxyde.

Jusqu'ici je n'ai considéré que des oxydations accomplies sous l'influence directe de l'oxygène ou de l'air, oxydations très-lentes du reste, quand ces gaz sont humides. Je vais examiner d'autres oxydations qui s'opèrent toujours au sein de l'air, avec une grande rapidité, et sous l'influence d'un corps intermédiaire.

Les métaux peuvent être oxydés au contact de l'air sous l'influence d'un acide. Cette propriété peut être utilisée dans certains cas : le cuivre se transforme en sulfate, sous l'influence de l'air et de l'acide sulfurique ; on a $Cu + O + SO^3 + Aq = CuOSO^3 Aq$. Si l'acide est concentré et que la réaction ait lieu à la température de 100 degrés, on a $Cu + 2SO^3 + 2HO = CuOSO^3 + SO^2 + 2HO$; la réaction est différente dans ce cas, et il est clair que l'on perdrait 50 pour 100 de son acide si on le destinait à la fabrication du vitriol bleu.

Le verdet s'obtient dans des circonstances analogues ; on a même proposé, et appliqué ce mode d'oxydation pour la préparation de la

céruse. On met du plomb en contact avec des vapeurs d'acide acétique; il se forme de l'acétate de plomb, ce sel est décomposé par l'acide carbonique de l'air; on recueille le précipité de carbonate de plomb à mesure qu'il se forme. La céruse, selon Mulder, est un hydrocarbonate de plomb (hydrate et carbonate de plomb).

Les métaux et les oxydes métalliques peuvent s'oxyder au contact de l'air, sous l'influence d'une base. Le caméléon ou manganate de potasse s'obtient, en calcinant au contact de l'air, du manganèse, ou plutôt du peroxyde de manganèse, avec de la potasse.

Le seul procédé employé pour la préparation du chromate de potasse consiste à chauffer du chrome ou de l'oxyde de chrome avec de la potasse à une température rouge.

Le tungstène, le titane, placés dans les mêmes circonstances, donnent du tungstate et du titanate de potasse.

M. Fremy, dans son beau Mémoire sur les acides métalliques, a fait connaître de nouvelles combinaisons de certains métaux avec l'oxygène, combinaisons qui jouent le rôle d'acides, comme l'acide chromique, l'acide manganique. Cet habile chimiste a obtenu du ferrate de potasse en chauffant pendant longtemps, dans un courant d'air, ou mieux d'oxygène, un mélange de potasse et d'oxyde de fer. La production de ce sel est toujours accompagnée de celle de peroxyde de potassium, qui semblerait se former d'abord et se décomposer ensuite graduellement, pour céder son oxygène au fer.

Lorsqu'on calcine du protoxyde de bismuth avec de la potasse, au creuset d'argent, l'oxygène de l'air est absorbé, la masse se colore, et il se forme du bismuthate de potasse qui est jaune. M. Fremy a remarqué que, lorsqu'on fait bouillir ce sel avec un excès de potasse, il se décompose, de telle sorte que l'acide se déshydrate, et que l'on a une véritable précipitation d'un acide par un alcali.

Les oxydations que nous voyons se former au sein de l'air, sous les actions directes des bases et des acides, peuvent s'expliquer par les lois des affinités chimiques : on peut dire que ces acides et ces bases ont des affinités puissantes, et qu'ils tendent à faire oxyder les corps avec lesquels on les met en contact, pour les entraîner dans des com-

binaisons. Je ne chercherai pas à entrer ici dans des explications théoriques, devant revenir plus loin sur des phénomènes du même ordre.

Les matières organiques, sous l'influence de l'oxygène ou de l'air, peuvent s'oxyder, et dans certains cas, l'oxydation peut être aussi simple qu'en chimie minérale : nous rencontrerons aussi des cas où les substances organiques pourront s'oxyder d'une manière indirecte.

Les matières organiques, au contact de l'air, peuvent subir diverses modifications; les unes éprouvent une simple oxydation, comme nous venons de le dire; les autres, une combustion, c'est-à-dire une oxydation complète de chacun de leurs éléments. Il faut, dans tous les cas, qu'elles se trouvent placées sous l'influence simultanée de l'air et de l'humidité.

La première action de l'air sur les composés organiques est de leur donner de l'oxygène, qui entre simplement en combinaison. Lorsqu'on met quelques gouttes d'essence d'amandes amères dans un verre à expérience, de manière à en tapisser seulement les parois, au bout de quelques instants, le liquide cristallise ; il s'est formé de l'acide benzoïque.

Nous pouvons encore citer l'essence de cumin, qui se transforme en acide cuminique; et l'essence de cannelle, qui donne de l'acide cinnamique.

La mannite, qui contient 2 équivalents d'oxygène de moins que le sucre de raisin, peut prendre, au contact de l'air, ces 2 équivalents d'oxygène.

L'oxygène de l'air peut agir en enlevant un ou plusieurs équivalents d'hydrogène pour former de l'eau. L'indigo blanc tel qu'il existe dans le genre *Indigofera,* contient 1 équivalent de plus d'hydrogène que l'indigo bleu ; lorsqu'on l'expose à l'air, cet équivalent d'hydrogène est enlevé.

L'action oxydante de l'air peut se porter quelquefois sur le charbon des matières organiques, souvent aussi sur l'hydrogène et le charbon. Je prendrai pour exemple le tanin : dès qu'on l'expose à l'action de l'air ou de l'oxygène, et surtout à une température élevée, il y a oxydation ; la solution d'acide tanique se transforme en acide

gallique. D'après les recherches de M. Pelouze, il se dégage un volume d'acide carbonique égal au volume d'oxygène absorbé, et il se forme en même temps 2 équivalents d'eau.

Les matières grasses éprouvent aussi une véritable oxydation; les huiles non siccatives rancissent à l'air; les huiles siccatives ont la propriété d'absorber l'oxygène de l'air, et de produire des combinaisons plus ou moins solides.

Jusqu'ici je n'ai mentionné, en chimie organique, que des cas d'oxydation simple; il me reste à examiner les décompositions qui résultent de l'influence de l'oxygène de l'air.

Les substances organiques complexes, conservées à l'abri du contact de l'air, ne s'altèrent pas; mais elles peuvent éprouver des décompositions dès qu'on les met en contact avec l'air ou l'oxygène. L'expérience de M. Gay-Lussac sur le jus de raisin vient donner une idée de ces décompositions : des grains de raisin, écrasés sous une cloche pleine de mercure, peuvent être conservés pendant un certain temps sans éprouver d'altération; mais dès qu'on introduit quelques bulles d'air dans la cloche, il y a absorption de l'oxygène, et de ce moment la fermentation commence.

Dans les matières qui renferment de l'azote, la fermentation et la putréfaction semblent être spontanées. Dans une infusion de tabac, au bout de quelques jours on trouve des cristaux de carbonate de chaux : le sang se décompose avec une rapidité extrême, dès qu'il est exposé à l'air.

Comme il est aisé de le voir, ces phénomènes sortent de la classe des oxydations simples. L'oxygène se porte indifféremment sur le carbone, sur l'hydrogène : ce sont de véritables combustions, plus ou moins complètes, des substances organiques.

En chimie organique, on n'établit pas une distinction entre les oxydations et les combustions; ces deux phases sont réunies sous une même dénomination. M. Liebig a donné le nom de *combustion lente* ou d'*érémacausie*, à des réactions complexes, comme à de simples oxydations. Ne doit-on pas faire une distinction entre les réactions qui donnent des composés définis et ces décompositions lentes des corps

complexes en leurs éléments? Peut-on comparer l'action de l'air sur l'essence de térébenthine, qui donne de l'acide formique, sur les huiles essentielles qui produisent leurs acides respectifs, à la décomposition du ligneux, qui se convertit en une matière brune, à laquelle on a donné le nom de *pourri?* Certainement le mot d'*érémacausie* convient à la combustion lente du ligneux qui se brûle au contact de l'air; mais pourquoi ne pas laisser le mot d'*oxydation* aux simples réactions de l'oxygène sur les combinaisons définies?

Le mot de *combustion* s'applique bien à la dernière phase de la réaction de l'oxygène; il indique parfaitement la désunion de tous les éléments du corps.

L'action de l'oxygène sur les matières organiques peut se diviser en quatre phases : premièrement, oxydation simple, ou absorption de l'oxygène; en second lieu, l'hydrogène de la matière peut être enlevé à l'état d'eau; en troisième lieu, action de l'oxygène sur le charbon; et, dans la dernière phase, se trouvent réunies la fermentation, la putréfaction et la combustion.

Oxydation par l'air ou l'oxygène, sous l'influence des phénomènes catalytiques. — H. Davy, pendant le cours de ses belles expériences sur la flamme, découvrit cette propriété remarquable d'un fil de platine, de rester incandescent au sein d'un mélange de certains corps gazeux. Il vit que de la vapeur d'alcool brûlait lentement quand on la faisait passer sur du fil de platine incandescent; que l'hydrogène se combinait à l'oxygène de l'air sous la même influence; en un mot, que le platine agissait en vertu d'une force particulière.

Dœbereiner, en examinant les mêmes réactions, remarqua que le platine divisé agissait avec plus d'énergie que le platine compacte, et dans ses expériences, il substitua la mousse de platine, obtenue par la calcination du chlorure de platine ammoniacal. Dœbereiner examina l'action de ce corps divisé sur l'alcool au contact de l'air, et fit voir que l'acide acétique qui résulte de cette réaction est dans un rapport simple avec la constitution de l'alcool.

M. Thenard, à la même époque, dans son beau Mémoire sur

l'eau oxygénée, fit voir que certains métaux divisés, que certains oxydes, et même que des substances organiques pouvaient décomposer l'eau oxygénée, sans s'unir à l'oxygène qu'ils éliminaient. « La » cause de ces singuliers résultats, dit le célèbre chimiste, est en- » core cachée; seulement nous voyons qu'elle ne réside pas dans l'af- » finité, du moins telle qu'on la conçoit ordinairement; qu'elle est » probablement physique, et qu'elle se rattache peut-être à l'élec- » tricité. »

MM. Dulong et Thenard ont cherché à étudier ces phénomènes sur d'autres corps, convaincus que l'oxydation se produisait surtout au contact des métaux dont la division était très-grande. Ils ont démontré que l'or, l'argent, le rhodium et l'iridium jouissaient de la même propriété que le platine et le palladium; de plus, ils ont vu que la pierre ponce, le charbon, la porcelaine présentaient aussi la même action. MM. Dulong et Thenard ont cherché si l'électricité n'intervenait pas dans ces réactions extraordinaires; mais ils terminent leur Mémoire en déclarant que l'électricité leur paraissait étrangère à tous ces phénomènes.

M. Mitscherlich, dans son étude sur la formation des éthers, dit que c'est en agissant par contact que l'acide sulfurique transforme l'alcool en éther; il compare cette déshydratation à l'oxydation de l'alcool lorsqu'il se change en vinaigre, à la décomposition du sucre en alcool et en acide carbonique; il appelle ces phénomènes *combinaisons* ou *décompositions par contact.*

M. Berzelius, en réunissant tous les faits obtenus sous l'influence des corps qui, comme la mousse de platine, n'ont qu'une action indirecte, attribue ces phénomènes à une force particulière, à laquelle il a donné le nom de *force catalytique*.

De nouveaux faits du même ordre sont venus se joindre à ceux déjà observés. Ainsi, lorsqu'on fait passer en même temps un courant d'air et un courant d'acide sulfureux sur la mousse de platine, il y a combinaison, formation d'acide sulfurique.

MM. Millon et Reiset ont fait de véritables combustions à des températures peu élevées, en faisant arriver de l'oxygène ou de l'air

sur un mélange intime de mousse de platine et de substance organique. Ainsi, à 250 degrés, ils ont décomposé l'acide tartrique en eau et en acide carbonique. Ces chimistes ont aussi brûlé de l'huile à 90 degrés, de l'acide stéarique et de la cire à 100 degrés.

De la réunion de tous ces faits remarquables, nous pouvons tirer une conclusion générale, et dire qu'il existe une force qui vient naître au contact de la mousse de platine, de la pierre ponce, etc., et que cette force est, comme l'électricité, comme la chaleur, assez puissante pour unir ou désunir les corps. Quant à la nature de cette force, jusqu'ici elle est inconnue; seulement il paraît bien démontré qu'elle est indépendante de la chaleur et de l'électricité. Il est, par conséquent, utile de grouper tous les faits qu'elle engendre sous une seule dénomination, qui rappelle au moins l'analogie qui existe entre eux : c'est ce que M. Berzelius a parfaitement senti en proposant de donner le nom de *force catalytique* à la cause qui les détermine.

Ces réactions présentent un grand intérêt, et je ne doute pas que leur étude attentive ne conduise à des observations et même à des découvertes utiles pour la science.

En effet, au point de vue de l'oxydation, nous avons remarqué que des combinaisons s'opéraient à certaines températures, dans les circonstances ordinaires; sous l'influence de la force catalytique, nous voyons les mêmes combinaisons s'opérer à des températures plus basses. N'est-il pas, pour ainsi dire, certain que l'on obtiendra des combinaisons oxygénées intermédiaires du moment où, en diminuant la température, on empêchera les produits ultimes des réactions de se former?

Oxydation par l'eau, l'eau oxygénée et les oxydes métalliques. — Lorsque nous nous sommes occupés des oxydations au contact de l'air, nous avons vu que l'eau était un produit d'oxydation. L'eau, en se décomposant, peut céder son oxygène aux corps avec lesquels elle est mise en contact, et par conséquent elle est considérée comme un oxydant; sa décomposition peut avoir lieu de plusieurs manières et dans des circonstances différentes, à la température ordinaire, à une température plus ou moins élevée, sous l'influence des acides, enfin

sous l'influence des oxydes. L'oxydation par l'eau, à divers degrés de température, a servi de base à cette belle classification des métaux qui a été établie par M. Thenard. On sait, en effet, que le potassium décompose l'eau à la température ordinaire, les métaux terreux à 100 degrés, le fer à la température rouge; tandis que d'autres métaux ne la décomposent à aucune température.

Quelques oxydes ont aussi la propriété de décomposer l'eau; pour se suroxyder, ce sont les hydrates de protoxyde de fer, de manganèse, et, ce qui est remarquable, l'hydrate de protoxyde d'étain, dont le métal, d'après les expériences de M. Regnault, ne décompose l'eau à aucune température.

Les sulfures métalliques s'oxydent aux dépens de l'eau, à une température élevée. Le sulfure de fer donne de l'oxyde de fer magnétique; la blende, ou sulfure de zinc, éprouve la même transformation. Les sulfures alcalins passent à l'état de sulfates neutres quand on les soumet à l'action de la vapeur d'eau; il se dégage de l'hydrogène sulfuré et de l'hydrogène libre.

L'eau est décomposée par certains métaux à la chaleur rouge; ces mêmes métaux peuvent s'oxyder aux dépens de l'eau à la température ordinaire, sous l'influence d'un acide. Le zinc, traité par l'acide sulfurique étendu d'eau, s'oxyde et se combine à l'acide sulfurique. Lorsqu'on met un sulfure alcalin en présence d'un oxacide, il y a également oxydation et dégagement d'hydrogène sulfuré. Le sulfure de fer, traité par un mélange d'acide sulfurique et d'eau, donne du protosulfate de fer; il se dégage aussi de l'hydrogène sulfuré.

L'eau peut aussi se trouver décomposée par une base en présence de corps avides d'oxygène. L'étain métallique, sous l'influence d'une dissolution bouillante de potasse ou de soude, décompose l'eau; il se forme du bioxyde d'étain soluble dans la potasse. Le fer se transforme en peroxyde qui se précipite; l'arsenic métallique donne de l'arséniate de potasse dans les mêmes circonstances.

Les substances organiques peuvent être décomposées sous l'influence de la potasse et de l'eau; celle-ci cède son oxygène au carbone de la matière, l'hydrogène se dégage. Ainsi l'acide tartrique, fondu avec

cette base puissante, donne de l'acétate et de l'oxalate de potasse, ou du carbonate de potasse.

Nous avons vu, plus haut, les oxydations au sein de l'air sous l'action directe des acides et des bases; nous rencontrons encore ici les mêmes phénomènes; seulement ils se passent au sein de l'eau. Nous avons dit que ces réactions s'expliquaient par les affinités réciproques des acides et des bases. Il me paraît assez difficile d'admettre qu'il y a, par exemple, affinité de l'acide sulfurique pour l'oxyde de zinc qui n'existe pas; et, réciproquement, qu'il y a tendance de la part du zinc à s'oxyder, pour saturer l'acide sulfurique. Peut-on expliquer ces faits en remplaçant les affinités par une force? peut-on dire que l'électricité intervient entre l'eau, le zinc et l'acide sulfurique; que deux de ces corps peuvent jouer le rôle d'un élément; ou bien encore, que le zinc rencontrant de l'oxygène libre dans l'eau s'oxyde et forme alors un élément avec le métal non attaqué? Les affinités peuvent maintenant être satisfaites.

Oxydation par l'eau oxygénée. — Après l'eau, le bioxyde d'hydrogène trouve sa place parmi les oxydants directs. M. Thenard, en étudiant les propriétés si remarquables de ce corps, a démontré qu'il pouvait céder son oxygène avec une grande facilité.

Les corps mis en contact avec le bioxyde d'hydrogène le décomposent; les uns s'unissent à l'oxygène, les autres ne s'unissent ni à l'oxygène, qu'ils mettent en liberté, ni à l'eau. Dans ce second cas, peut-on admettre qu'il y a oxydation, puis désoxidation instantanée, ou simplement effet de contact?

Ainsi, par exemple, l'oxyde d'argent, mis dans l'eau oxygénée, produit une vive détonation; la décomposition est assez violente pour réduire l'argent à l'état métallique. Comment agit l'oxyde d'argent? Je crois que la premiere action est un effet catalytique; si une seconde phase pouvait exister, il y aurait évidemment suroxydation. Quant à la décomposition de l'oxyde, elle est due à la réaction brusque qui s'opère, et probablement aussi à l'élévation de température. Ne pourrait-on pas l'expliquer par un effet catalytique réciproque?

Le bioxyde d'hydrogène agit comme un oxydant simple ; le potassium et le sodium se convertissent en bioxyde, lorsqu'on les met dans l'eau oxygénée faible. Il en est de même de la chaux et de la baryte. M. Thenard a obtenu un peroxyde de cuivre et un peroxyde de zinc en mettant les oxydes précipités en contact avec l'eau oxygénée.

M. Barreswil a obtenu un acide surchromique en faisant réagir l'eau oxygénée sur l'acide chromique, et il a constaté que c'était le meilleur réactif pour caractériser la moindre trace de chromate dans une liqueur.

Les acides, tel que l'acide sulfureux, s'oxydent aux dépens du bioxyde d'hydrogène; les sulfures passent à l'état de sulfates, les iodures à l'état d'iodates.

L'oxydation des substances organiques a lieu avec moins d'intensité; les acides organiques par exemple, sous l'influence de l'eau oxygénée, à la température ordinaire, n'éprouvent aucun changement; à chaud, au contraire, il y a de véritable combustions. Ainsi, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide acétique et l'acide oxalique sont convertis en eau et en acide carbonique.

Beaucoup d'autres substances ont été examinées sous le point de vue de leur décomposition au sein du bioxyde d'hydrogène : les composés intermédiaires auxquels elles pourraient donner naissance n'ont pas encore été recueillis ; peut-être aussi n'ont-ils pas été obtenus, à cause de la réaction trop énergique de l'oxydant.

Depuis le beau travail de M. Thenard, l'eau oxygénée a été rarement le sujet de nouvelles recherches; la chimie s'est enrichie d'une foule de corps au moyen de divers modes d'oxydation. J'ai lieu de penser que l'oxydation par l'eau oxygénée devrait présenter des phénomènes dignes d'intérêt. On peut employer cet oxydant directement, comme le fait M. Thenard, soit en dissolution concentrée, soit en dissolution étendue. M. Barreswil l'a employé avec succès, en plaçant le mélange dans la glace fondante.

Ne pourrait-on pas aussi avoir recours à un effet de contact, en faisant intervenir la pierre ponce, qui décomposerait le bioxyde d'hy-

drogène? et le corps avide d'oxygène s'en emparerait avec moins d'énergie. Cette oxydation devrait présenter à peu près les mêmes résultats que celle produite par l'acide sulfurique et le manganèse, sans avoir les inconvénients de l'acide, et du sel qui se forme.

Ces diverses modes d'oxydation donneraient, en chimie minérale, des composés intermédiaires; en chimie organique, on obtiendrait des composés qui ne seraient plus des produits de véritable combustion.

Oxydation par les oxydes. — Les oxydes métalliques peuvent, comme l'eau et le bioxyde d'hydrogène, servir d'oxydants; comme l'eau, ils peuvent se décomposer à certains degrés de température, en cédant leur oxygène; ils peuvent aussi se décomposer sous l'influence des acides. Le bioxyde d'hydrogène nous a donné des oxydations simples; en chimie organique, il nous a fourni de véritables combustions; les acides métalliques peuvent certainement se rapprocher de ce composé, parce qu'ils produisent des réactions identiques.

Les oxydes peuvent éprouver diverses modifications : tantôt ils peuvent être ramenés à l'état métallique, en cédant tout leur oxygène; quelquefois, ils s'arrêtent à un degré supérieur d'oxydation.

Les oxydes peuvent céder leur oxygène à des métaux, pourvu toutefois que l'affinité du métal pour l'oxygène soit plus grande que l'affinité du métal de l'oxyde. Le potassium, le sodium enlèveront l'oxygène de tous les métaux, et nous verrons le fer décomposer les bioxydes de barium et de potassium.

Le phosphore, mis en contact avec un oxyde, peut lui enlever l'oxygène et donner lieu à des combinaisons plus ou moins oxygénées du phosphore, suivant que l'oxyde est à un degré d'oxydation plus ou moins avancé; cette réaction a lieu à la température du point de fusion du phosphore. Le soufre, chauffé avec des alcalis, donne du sulfate et du sulfure alcalin.

Certains oxydes, sous la seule influence d'une température élevée, se réduisent à l'état métallique; d'autres sont réduits par la chaleur et le charbon réunis : sur cette propriété repose la préparation d'un grand nombre de métaux. Ainsi les oxydes de manganèse, de molybdène, de chrome, de bismuth, mélangés avec du charbon et sou-

mis à une température élevée, se réduisent, et on a un dégagement d'acide carbonique ou d'oxyde de carbone.

Le procédé d'analyse par le bioxyde de cuivre est basé sur cette propriété. On sait que l'oxyde de cuivre obtenu par la calcination du nitrate, ou bien encore par le grillage du cuivre à l'air, se réduit à l'état métallique, lorsqu'il est mis en contact, à une température élevée, avec des composés organiques. Quelquefois des oxydes à la température rouge peuvent céder leur oxygène à des composés stables, pour former de nouvelles combinaisons. Lorsqu'on fait passer du gaz ammoniac parfaitement sec sur du peroxyde de manganèse, ou sur du peroxyde de fer, à la température rouge, on obtient du nitrate d'ammoniaque et de l'eau : l'ammoniaque a été détruite ; il y a ici une véritable combustion.

Nous avons dit que les oxydes pouvaient être ramenés à un degré inférieur d'oxydation : quand on précipite un mélange de protoxyde de fer et de peroxyde de cuivre par un alcali, il y a instantanément suroxydation du protoxyde de fer, et l'oxyde de cuivre est ramené au minimum. Les persels de fer peuvent être réduits au minimum par du protochlorure de cuivre.

Les oxydes métalliques peuvent se suroxyder eux-mêmes sous l'influence d'un acide; des protoxydes, tels que ceux de zinc, de plomb, de bismuth, de cuivre, de mercure, ne se combinent pas aux oxacides; les acides énergiques, comme l'acide sulfurique, peuvent réduire une partie de ces oxydes, l'oxygène se porte sur l'autre partie; il y a alors formation de sulfate de bioxyde. C'est une oxydation d'une substance par la substance elle-même, ou oxydation par dédoublement.

Les oxydes les plus oxygénés peuvent, sous l'influence des acides, céder de l'oxygène : ce gaz se trouve à l'état naissant, il se combine d'une manière simple; ainsi le peroxyde de manganèse est décomposé par l'acide sulfurique. Lorsqu'on fait cette réaction en présence de composés organiques, si les liqueurs sont concentrées, on peut avoir des combustions complètes, formation d'eau et d'acide carbonique. On peut, en étendant l'acide de plusieurs fois son volume d'eau, n'obtenir que de simples oxydations.

Nous examinerons maintenant l'action des oxydes sur les composés organiques. Le peroxyde de plomb, mis en suspension dans une dissolution d'acide tartrique, à la température ordinaire, fait dégager de l'acide carbonique. La décomposition est instantanée si l'on met un excès d'oxyde et si l'on fait bouillir le mélange. Il en est de même des acides mucique, citrique, gallique. Le sucre de raisin, par l'ébullition, est converti en formiate de plomb, puis en carbonate de plomb.

L'acide urique éprouve une oxydation qui est un commencement de combustion lorsqu'on le soumet à l'action d'un peroxyde; il se forme d'abord de l'allantoïne et de l'acide carbonique; l'allantoïne est elle-même décomposée en urée et acide oxalique.

L'uramile sous l'influence oxydante de l'oxyde de mercure, ou de l'oxyde d'argent, se décompose par l'ébullition en meroxyde.

Le peroxyde de manganèse agit comme le peroxyde de plomb.

Les acides métalliques agissent avec plus d'énergie; ils se décomposent plus facilement et cèdent plus d'oxygène que les peroxydes. Ils peuvent être employés à l'état de liberté, mais plus souvent à l'état de combinaison avec les bases.

L'acide chromique peut être employé soit à l'état cristallisé, soit en dissolution, suivant que l'on veut obtenir des effets plus ou moins énergiques : le degré même de concentration des liqueurs peut faire varier les produits résultant de l'oxydation. Si l'on projette de l'acide chromique cristallisé dans l'alcool, celui-ci s'enflamme subitement. Une dissolution de cet acide peut faire passer l'alcool par tous les degrés d'oxydation, en présentant nettement tous les caractères de l'aldéhyde de l'acide acétique.

L'aldéhyde butyrique, d'après les expériences de M. Chancel, se transforme aussi en acide butyrique en présence de l'acide chromique.

Le sucre, l'acide tartrique produisent de l'acide formique et de l'acide carbonique, sous la même influence.

Lorsque les acides métalliques sont combinés avec les bases, et qu'ils sont stables, comme les chromates, pour les faire réagir, on ajoute un oxacide. Ont-ils, au contraire, peu de stabilité, comme les manganates; la présence seule du corps avide d'oxygène suffit pour

que la combinaison s'effectue. L'oxydation avec du manganate cristallisé peut être violente. Ainsi, du phosphore détone lorsqu'on le broie dans un mortier avec du manganate de potasse. Le charbon, le soufre, l'antimoine brûlent avec rapidité, lorsque, mélangés avec le même sel, on les expose à la chaleur.

Le chromate de potasse, placé dans un courant d'acide sulfureux, se trouve décomposé; il se forme du sulfate de potasse et en même temps du sulfate de chrome : e'est un des procédés employés pour obtenir l'alun de chrome : dans cette réaction, nous trouvons encore une oxydation simple.

Oxydation par les acides. — Nous avons vu des acides agir, dans certaines oxydations, comme des agents de décomposition ou d'oxydation, et non comme de véritables oxydants. Nous avons vu l'eau décomposée en présence d'un acide et d'un métal ; nous allons voir que les acides peuvent céder directement leur oxygène : ainsi, l'acide sulfurique concentré en présence du cuivre oxydera ce métal, et il se dégagera de l'acide sulfureux. Pour que la décomposition de l'acide puisse avoir lieu, il faut que l'oxyde du métal possède la propriété de former une combinaison avec une partie de l'acide non attaquée : ainsi quelques métaux, comme l'or et le platine, ne peuvent décomposer l'acide sulfurique, parce qu'ils s'oxydent difficilement. Nous verrons, du reste, que ces mêmes métaux n'ont aucune action sur l'acide azotique, lors même qu'on les fait bouillir avec cet acide.

Le charbon peut s'oxyder, aux dépens de l'acide sulfurique, par la simple ébullition ; on a un dégagement d'acide sulfureux, d'oxyde de carbone et d'acide carbonique. Si l'on fait passer des vapeurs d'acide sulfurique sur du charbon, dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, l'acide est décomposé en ses éléments.

Le phosphore décompose l'acide sulfurique et se transforme le plus ordinairement en acide phosphorique, à cause de l'élévation de température.

Les sulfures métalliques décomposent l'acide sulfurique concentré.

L'acide sulfurique, à la température ordinaire, peut enlever un ou plusieurs équivalents d'eau aux composés organiques ; nous en trou-

vons un exemple dans l'éthérification de l'alcool. Mais, si on chauffe un mélange d'alcool et d'un grand excès d'acide sulfurique, il y a destruction de l'alcool, dégagement d'acide sulfureux et de gaz oléfiant.

Lorsqu'on fait réagir l'acide sulfurique sur l'acide camphorique, on obtient une oxydation du charbon; 2 équivalents sont brûlés, et 1 équivalent d'acide sulfureux entre dans le composé pour former un acide copulé.

En chimie minérale, l'acide sulfurique peut être considéré comme un oxydant énergique; en chimie organique, il détruit les composés plutôt qu'il ne les oxyde : en effet, jamais 1 équivalent d'oxygène n'est cédé par l'acide sulfurique pour s'ajouter aux corps composés; rarement aussi, l'oxygène se porte sur l'hydrogène: c'est sur le charbon que se porte la réaction; par conséquent, c'est une véritable combustion qui s'opère.

L'acide nitrique dont je chercherai à définir les caractères au point de vue de l'oxydation, peut, comme l'acide sulfurique, détruire les matières organiques; mais il peut aussi leur servir d'oxydant simple en chimie minérale. C'est un des dissolvants les plus énergiques; peu de corps résistent à sa force oxygénante.

L'acide nitrique, parfaitement privé d'acide nitreux, et assez faible, n'attaquerait pas les métaux, d'après les observations de M. Millon. L'acide nitrique nitreux les oxyde avec énergie et les dissout. Le cuivre, l'argent sont convertis en nitrates avec une rapidité très-grande; le fer, à la température ordinaire, peut se dissoudre, même dans l'acide nitrique faible. Les métalloïdes s'oxydent, les sulfures sont transformés en sulfates sous l'influence de cet oxydant.

Lorsque l'acide nitrique est faible, en même temps qu'il réagit sur les métaux, il peut entraîner la décomposition de l'eau; tout l'oxygène se porte sur le métal. L'azote mis a nu se combine avec l'hydrogène de l'eau et donne naissance à de l'ammoniaque.

L'action de l'acide nitrique sur les composés organiques peut être très-énergique; cependant, en se plaçant dans certaines circonstances, on peut obtenir des oxydations simples. Lorsqu'il est faible, il peut

se décomposer en cédant 1 équivalent d'oxygène, qui s'ajoute au composé organique. Un très-petit nombre de corps sont susceptibles de s'oxyder ainsi; ce sont ceux qui retiennent déjà un certain nombre d'équivalents d'oxygène. L'essence d'amandes amères se transforme instantanément en acide benzoïque, lorsqu'on le met en contact avec de l'acide nitrique faible. L'aldéhyde donne aussi de l'acide acétique. En chauffant du camphre avec de l'acide nitrique, on obtient de l'acide camphorique; ces deux corps ne diffèrent que par 1 équivalent d'oxygène. L'essence de cumin, jetée par petites parties dans l'acide nitrique, se transforme, au bout de quelque temps, en acide cuminique cristallisé.

L'acide nitrique, en se décomposant, peut enlever de l'hydrogène à des corps oxygénés, souvent sans y laisser d'oxygène; je citerai l'amyle, ou alcool amylique, qui perd 2 équivalents d'hydrogène dans la réaction de l'acide nitrique.

Dans le plus grand nombre de ses réactions, l'acide nitrique brûle une certaine quantité de carbone et d'hydrogène, et des composés complexes sont souvent, par cette oxydation, transformés en composés plus simples. L'acide urique, traité par l'acide nitrique étendu, s'y dissout avec une vive effervescence; le gaz qui se dégage, renferme des volumes égaux d'azote et d'acide carbonique, et les produits de décomposition sont de l'urée, de l'alloxane, de l'alloxantine.

L'acide hippurique, soumis à l'action oxydante de l'acide nitrique, est transformé en acide benzoïque; il y a dégagement d'acide carbonique et formation d'eau.

L'acide nitrique agit différemment sur les corps qui, comme les hydrogènes carbonés, ne contiennent pas d'oxygène : il enlève de l'hydrogène et du charbon sans laisser d'oxygène, mais en y faisant entrer de l'acide hyponitrique, qui remplace l'hydrogène équivalent à équivalent. L'acide nitrique faible enlève d'abord 1 équivalent d'hydrogène, et 1 équivalent d'acide hyponitrique le remplace. Si l'acide est plus concentré, 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 2 équivalents d'acide hyponitrique : si l'on chauffe, l'action se porte sur le charbon.

Lorsqu'on arrive aux dernières phases de la réaction de l'acide nitrique, on ne trouve plus aucune substance organique qui résiste à l'action énergique de l'acide concentré : la décomposition est souvent assez vive pour projeter les mélanges au dehors ; cette combustion brusque se produit surtout avec les hydrogènes carbonés, quand on les verse dans de l'acide nitrique fumant.

L'acide nitrique nous présente quatre modes d'oxydation, lorsqu'on le met en présence des matières organiques : 1° l'action peut être simple ; 2° il peut enlever de l'hydrogène ; 3° il peut enlever de l'hydrogène et du charbon, et remplacer l'hydrogène par de l'acide hyponitrique ; 4° l'oxydation peut être une combustion.

L'eau régale constitue l'oxydant le plus énergique que possède la chimie. Dans les analyses, on l'emploie pour oxyder le soufre ; il sert généralement à dissoudre l'or et le platine. Ce mélange des deux acides nitrique et chlorhydrique peut-il être considéré comme une combinaison? Dans ces derniers temps, M. Baudrimont a obtenu, par la distillation de ce mélange, un composé gazeux $Az\ O^3\ Cl^2$, qui possède les mêmes propriétés que les deux acides réunis, et qu'il considère comme le principe de l'eau régale.

Oxydation par les sels. — Après avoir donné une idée de l'oxydation par les acides, nous devons dire quelques mots des modes d'oxydation au moyen de certains sels. Plusieurs cas se présentent : premièrement, l'oxydation peut être produite par la base ; en second lieu, elle peut être produite par l'acide ; enfin, simultanément par la base et par l'acide.

Nous avons déjà cité plusieurs faits d'oxydation pouvant avoir lieu aux dépens de l'oxygène de certains oxydes ; nous retrouvons ici une oxydation du même ordre : ainsi les sels de peroxyde de fer, sous l'influence d'un protosel d'étain, peuvent être réduits à l'état de sels de protoxyde de fer ; le sel d'étain passe au maximum. L'argent métallique que l'on fait bouillir avec un sel de fer au maximum s'oxyde aux dépens du peroxyde, qui est ramené au minimum. Les sels ferreux peuvent réduire l'oxyde d'argent à l'état métallique.

Les sels présentent des cas d'oxydation par la décomposition de

leur acide. Le nitrate de potasse, par exemple, se décompose, il se dégage des composés nitreux; la potasse reste sans céder d'oxygène. Un mélange de nitre et de charbon calciné dégage de l'azote, de l'acide carbonique; il se forme du carbonate de potasse, en même temps qu'une petite quantité de cyanure de potassium.

Les métaux sont facilement attaqués par le nitrate de potasse et suroxydés. Les manganates, les ferrates, les chromates peuvent être obtenus avec des mélanges de nitre, de potasse et de métaux, ou de peroxyde de ces mêmes métaux.

L'oxydation la plus énergique est celle qui s'opère sous l'influence d'un sel qui peut céder tout l'oxygène qui entre dans sa constitution. Le chlorate de potasse, par exemple, sous certaines influences, peut se transformer en chlorure de potassium et donner tout son oxygène aux corps environnants. Un mélange de soufre et de chlorate de potasse détone par le simple frottement, tant la réaction est vive. Dans l'oxydation par le chlorate de potasse, on peut se servir de la force catalytique pour obtenir tout l'oxygène de ce composé. M. Margueritte a remarqué que, lorsqu'on ajoute de l'oxyde de manganèse ou de l'oxyde de cuivre à du chlorate de potasse, la décomposition avait lieu à une température plus basse que lorsqu'on le décomposait seul, et qu'il ne se formait jamais d'heptachlorate.

Oxydation sous l'influence du chlore, du brome et de l'iode. — Je vais aborder maintenant des oxydations qui ne s'opèrent plus sous l'action immédiate des corps oxygénés; le chlore, le brome et l'iode n'oxydent que d'une manière indirecte. Je dirai d'abord que ces trois métalloïdes réagissent de la même manière, seulement les réactions du chlore sont plus énergiques que celles des deux autres.

Lorsqu'on fait passer du chlore sur un composé oxygéné, il peut chasser l'oxygène et se mettre à sa place; tel est le premier mode d'action. Dans ce cas, il n'y a pas oxydation, mais substitution du chlore à l'oxygène.

Si l'on fait passer du chlore dans une dissolution alcaline très-étendue, il ne se dégage pas d'oxygène; peut-on démontrer qu'il y a oxydation? Plusieurs théories ont été émises pour expliquer ce fait.

Les chimistes avaient généralement adopté l'opinion de Berthollet; ils considéraient la combinaison comme un chlorure d'oxyde, c'est-à-dire comme l'union directe du chlore avec les bases. Une seconde théorie admet que le chlore réagit sur une partie de la base pour former du chlorure, et que l'oxygène mis en liberté s'unit à une autre portion de chlore pour former un oxacide. Une expérience de M. Soubeiran est venue démontrer ce fait : en évaporant une dissolution de chlorure de soude dans le vide, il a obtenu des cristaux de sel marin, et dans la liqueur il restait un composé qui n'avait pas perdu de sa force décolorante; ce liquide renfermait donc tout l'oxygène de la portion de soude qui avait été convertie en sel marin. L'oxygène était évidemment combiné au chlore; c'est ce qui a été démontré par la découverte de l'acide hypochloreux, qui est due à M. Balard. La préparation de l'acide hypochloreux vient encore démontrer plus nettement, si c'est possible, l'oxydation du chlore. En effet, en faisant passer du chlore sur de l'oxyde de mercure, par le procédé de M. Pelouze, c'est-à-dire en évitant toute élévation de température, on obtient du chlorure de mercure et de l'acide hypochloreux. Je dirai maintenant que cet acide est un des oxydants les plus énergiques que l'on connaisse : il détruit les matières animales avec la plus grande facilité; lorsqu'on le fait passer dans un sel de plomb en dissolution dans l'eau, il précipite le plomb à l'état d'oxyde puce, qui cristallise même souvent dans ce cas.

La préparation du chlorate de potasse est une oxydation plus avancée, lorsqu'on sursature légèrement avec du chlore une dissolution alcaline; alors, soit spontanément, soit par la chaleur ou la concentration, la transformation d'hypochlorite en chlorate a lieu.

Le chlore peut donc chasser l'oxygène et se combiner avec lui; nous allons démontrer maintenant que le chlore peut chasser l'oxygène et le donner aux corps environnants.

Le chlore peut décomposer certains composés oxygénés pour se combiner avec l'un des éléments. L'oxygène, à l'état naissant, s'unit aux corps avec lesquels il est en contact : ainsi, l'eau peut être dé-

composée, il se forme de l'acide chlorhydrique, et l'oxygène peut oxyder des métaux, des oxydes, des composés organiques.

M. Berthier, dans son travail sur les oxydes métalliques, indique l'action du chlore en présence de l'eau pour obtenir certains peroxydes. Lorsqu'on fait passer du chlore dans de l'eau, tenant en suspension de l'oxyde de manganèse, on obtient du peroxyde de manganèse. Le peroxyde de cobalt se prépare de la même manière. L'oxyde puce de plomb s'obtient aussi en faisant passer du chlore dans du carbonate de plomb ou de la litharge en suspension dans l'eau. Cette réaction peut être exprimée d'une manière générale par l'équation chimique

$$2\,MO + Cl = MCl + Ma^2.$$

Le chlore peut agir de la même manière sur des composés organiques; la présence de l'eau est toujours nécessaire; l'indigo bleu, sous l'influence du chlore et de l'eau, prend un équivalent d'oxygène, et on a l'isatine, cette belle substance rouge qui ne diffère de l'indigo bleu que par un équivalent d'oxygène. Si l'on faisait passer un courant de chlore, pendant un trop long temps, sur les composés organiques, l'action n'aurait plus lieu sur l'eau seulement; on détruirait la substance.

L'alcool peut éprouver une oxydation du même ordre sous l'influence du chlore. M. Dumas a obtenu de l'éther acétique, en faisant passer un courant de chlore dans l'alcool; l'eau se trouve décomposée, et l'oxygène oxyde l'alcool.

Nous rencontrons aussi des faits d'oxydation des composés azotés, pourvu toutefois qu'ils soient placés sous l'influence du chlore et de l'eau.

MM. Fordos et Gélis, en examinant les réactions de l'iode sur les composés oxygénés du soufre, ont remarqué que l'acide sulfureux et les sulfates en dissolution, sous l'influence de l'iode, pouvaient se transformer en acide sulfurique et en sulfate. L'eau est décomposée, comme dans les réactions, par le chlore. Ces chimistes ont découvert un nouvel oxacide du soufre dans la réaction oxydante de l'iode

sur les hyposulfites; l'oxydation se porte sur 2 équivalents de sel, de manière que l'on obtient $S^4 O^5$. C'est encore une réaction oxydante du même ordre.

Les oxydations que nous venons de voir s'opérer au sein de l'eau peuvent encore s'effectuer dans des dissolutions alcalines concentrées; le chlore se porte sur le métal, et l'oxygène s'unit, comme dans la décomposition de l'eau, avec les corps environnants. M. Fremy a obtenu du ferrate de potasse dans la réaction du chlore sur une dissolution concentrée de potasse, tenant en suspension de l'hydrate de peroxyde de fer. Il se forme en même temps du chlorure de potassium. Cette oxydation est très-énergique, puisque nous voyons se reproduire, par la voie humide, les mêmes oxydations que nous avons vues s'opérer au contact de l'air, et à une température élevée.

Le chlore, le brome et l'iode, comme nous venons de le voir, peuvent agir de deux manières : premièrement, ils décomposent les corps oxygénés et s'emparent de l'oxygène; en second lieu, ils servent d'oxydants par une action indirecte.

Le chlore, le brome et l'iode ne sont pas les seuls corps qui peuvent servir d'oxydants par voie indirecte. Je vais démontrer que le cyanogène se rangera, par cette propriété remarquable, dans le même groupe que les haloïdes.

OXYDATION PAR LE CYANOGÈNE.

Depuis la découverte de M. Gay-Lussac, de nombreux travaux ont été faits sur le cyanogène; les expériences ont toujours démontré que ce composé pouvait jouer le rôle d'un corps simple; en effet, il se combine comme le chlore, le brome et l'iode, à l'oxygène, à l'hydrogène pour former des acides, aux métaux pour former des cyanures. En un mot, presque toutes les propriétés du cyanogène coïncident avec les propriétés des corps haloïdes.

Nous avons examiné l'action du chlore sur les alcalis; l'action du cyanogène est aussi bien nette; il se forme du cyanure de potassium

et du cyanate de potasse. Nous avons vu dans les mêmes circonstances l'iode former des iodures et des iodates, etc. Ces deux réactions sont donc tout à fait identiques.

Il s'agirait de voir si les réactions pourraient se continuer avec le cyanogène comme avec le chlore; l'eau se trouverait-elle décomposée en présence des oxydes ou de certains composés organiques? Les alcalis, sous l'influence directe du cyanogène, pourraient-ils céder de l'oxygène à des corps intermédiaires?

L'instabilité du cyanogène au sein de l'eau m'a toujours paru un obstacle aux recherches que je tentais; les produits que j'obtenais en répétant les mêmes réactions m'indiquaient assez que le cyanogène libre ne pourrait jamais me donner des résultats bien certains. Il s'agissait de remplacer le cyanogène par un composé dans lequel ce corps fût en combinaison assez instable, et pour ainsi dire à l'état de mobilité, afin qu'il pût réagir facilement sur des composés oxygénés, de manière à en émettre l'oxygène.

J'ai pensé que le cyanoferride de potassium pouvait être le corps que je cherchais.

Et d'abord, un mot sur la préparation de ce sel et ses caractères. Gmelin a obtenu ce beau sel rouge en faisant passer du chlore dans une dissolution de cyanoferrure de potassium, jusqu'à ce que les sels de peroxyde de fer ne donnent plus de bleu de Prusse avec cette liqueur. La réaction est très-simple; on peut l'interpréter comme une oxydation; elle doit se représenter par la formule suivante, en admettant toutefois la théorie des cyanures doubles:

$$2\,(Cy\,Fe + Cy^2K^2) + Cl = ClK + Cy^3\,Fe^2 + Cy^3K^3.$$

Le caractère qu'il m'importe surtout de rappeler est la décomposition facile de ce sel et les produits qui en résultent. Sous l'influence de la chaleur, et à l'abri du contact de l'air, le cyanoferride se décompose en cyanoferrure de potassium, cyanure de potassium, carbure de fer, azote, et il donne du cyanogène libre; mais, si la décomposition se fait au sein de l'air, au lieu d'azote et de carbure de fer, on obtient du peroxyde de fer et un dégagement plus abondant de cyanogène. Il

me paraissait évident que ce composé, qui donnait aussi facilement du cyanogène par la chaleur, et à une température peu élevée, pourrait, dans certaines réactions, céder une partie du cyanogène qu'il renfermait.

Lorsqu'on traite le cyanoferride de potassium par l'hydrogène sulfuré, il se forme du cyanoferrure; la réaction paraît, du reste, assez compliquée. Néanmoins, ce fait vient encore confirmer ma supposition; dès lors, j'ai employé ce sel double pour remplacer le cyanogène, qui ne se prêtait pas à toutes les réactions que je me proposais de faire.

J'examinai d'abord l'action de la potasse sur le sel de Gmelin, pour chercher à lui rendre l'équivalent de potassium que le chlore avait enlevé dans la préparation. A la température ordinaire il n'y a pas de réaction, même pendant l'espace d'un mois; la potasse reste en contact sans altérer la dissolution de cyanoferride : si je fais bouillir cette même dissolution, il n'y a sensiblement de réaction que lorsqu'elle arrive à un grand état de concentration; il se précipite du peroxyde de fer; en même temps on peut constater la formation de cyanoferrure de potassium et de cyanure de potassium : je n'ai jamais pu recueillir d'oxygène dans cette réaction. Cependant, ces décompositions du cyanoferride en cyanoferrure me donnaient la certitude que du cyanogène pouvait agir comme s'il était libre : je pensai dès lors à faire intervenir un corps avide d'oxygène, et je me plaçai dans des circonstances semblables à celles qui déterminent la réaction du chlore sur la potasse en présence d'un oxyde. Je considérais alors le cyanure double, comme du cyanogène libre en présence de la potasse et d'un oxyde métallique. Je chauffai une dissolution de sel rouge et de potasse en présence de l'oxyde de plomb, j'obtins aussitôt un précipité brun, qui n'était que de l'oxyde puce de plomb; la liqueur ne contenait plus que du cyanoferrure de potassium. Déjà je pouvais déduire cette conséquence, que le cyanogène du cyanoferride pouvait remplacer le cyanogène libre; le cyanogène était déjà un oxydant énergique.

Avant de chercher à donner l'explication de ces phénomènes, je

vais citer un certain nombre de faits qui viennent confirmer ce mode d'oxydation.

Suroxydation des oxydes métalliques. — Les oxydes métalliques tendent, en général, à passer à un degré supérieur d'oxydation ; un certain nombre d'entre eux éprouvent cette modification avec la plus grande facilité, sous l'influence oxydante du cyanogène, soit à la température ordinaire, soit à la température de l'ébullition, suivant que l'oxyde est plus ou moins facilement suroxydable.

Oxyde de manganèse. — Lorsqu'on met un sel de protoxyde de manganèse, ou bien du protoxyde de manganèse précipité à l'abri du contact de l'air, en présence d'une dissolution de cyanoferride de potassium et de potasse, on obtient instantanément, à froid, du peroxyde de manganèse et du cyanoferrure de potassium. J'ai obtenu, avec de grandes quantités de potasse, du peroxyde de manganèse cristallisé.

Si, au lieu d'ajouter un excès de cyanoferride, on met, au contraire, un excès de sel de manganèse et toujours beaucoup de potasse, on peut obtenir un précipité rouge-brun, qui est probablement l'oxyde manganoso-manganique : je n'ai pas encore analysé cet oxyde.

Oxydes de nickel et de cobalt. — Le protoxyde de nickel, mis dans la dissolution alcaline de sel rouge, ne paraît pas se suroxyder, et si on fait bouillir pendant quelque temps, il y a une décomposition qui ne se rattache plus aux phénomènes d'oxydation. Il en de même du cobalt ; cependant il y a un moment où l'oxyde de cobalt semble se suroxyder, mais il se trouve probablement réduit par le cyanoferrure qui s'est formé.

Oxyde de plomb. — La suroxydation de plomb, sous l'influence de la réaction oxydante, est le fait le plus net que j'aie pu obtenir. En effet, à la température de l'ébullition, un sel de protoxyde de plomb ou de l'oxyde de plomb en dissolution dans la potasse se suroxyde; on obtient de l'oxyde puce, qui est presque toujours précipité à l'état cristallin. Je crois, du reste, que ce fait dépend de la quantité de potasse employée.

J'ai quelquefois obtenu du minium en ajoutant un excès de sel de plomb, et en ne chauffant que légèrement la liqueur.

Oxyde de cuivre. — Le cyanoferride de cuivre ou de l'oxyde de cuivre en présence de la dissolution de cyanoferride et de potasse se suroxyde, et l'on a un précipité noir, et comme toujours de cyanoferrure.

Oxyde d'étain. — Les sels de protoxyde d'étain donnent bien une réduction du cyanoferride, ce qui indique suroxydation; néanmoins je n'ai pu reconnaître la nature de l'oxyde qui se précipitait. Cet oxyde pourrait bien être le stannate de protoxyde d'étain découvert par M. Fremy (SnO, Sn^3O^6).

Oxyde de chrome. — L'action oxydante du cyanoferride de potassium sur les oxydes peut être encore plus énergique que nous ne l'avons remarqué jusqu'ici. L'exemple d'oxydation du chrome doit présenter un certain intérêt. Une dissolution d'oxyde de chrome dans la potasse, traitée par le cyanoferride de potassium à la température de l'ébullition, se transforme en chromate de potasse, et si l'on a ajouté assez d'oxyde, tout le cyanoferride est ramené à l'état de cyanoferrure. C'est évidemment une oxydation très-énergique, car jusqu'ici on n'avait pas encore pu obtenir le chromate de potasse par voie humide.

Oxydes d'or et d'argent. — Nous avons déjà rencontré des oxydes qui ne pouvaient pas se suroxyder sous l'influence du cyanoferride et de la potasse : ces deux oxydes sont dans ce cas. Si l'on fait réagir une dissolution d'or dans le sel en dissolution, à froid, il n'y a rien; mais à une température voisine de l'ébullition, un précipité de peroxyde de fer se forme; dans la liqueur on retrouve du cyanoferrure de potassium et du cyanure d'or en dissolution dans du cyanure de potassium.

Les sels d'argent, soumis à la même réaction, présentent le même phénomène : formation de cyanoferrure, précipité de peroxyde de fer, et dans la liqueur de laquelle j'ai précipité le cyanure jaune par l'alcool; on retrouve du cyanure d'argent et du cyanure de potassium. Ces faits sortent de l'oxydation simple; ce sont de véritables décompositions.

Soufre. — Le soufre peut aussi s'oxyder sous cette même influence; il passe à l'état d'acide sulfurique.

Acides et sels. — Certains acides minéraux peuvent être suroxydés, soit qu'ils se trouvent à l'état de liberté, soit qu'ils soient engagés dans des combinaisons. L'acide phosphoreux, les hypophosphites solubles se transforment en phosphates. L'acide sulfureux donne de l'acide sulfurique, les sulfites se transforment en sulfates. L'acide oxalique, les oxalates, mis dans la dissolution alcaline, donnent presque instantanément des carbonates.

Après avoir examiné un grand nombre de corps qui, sous l'influence du cyanoferride de potassium et de la potasse, se transforment en des composés plus oxygénés, je vais exposer les phénomènes de la réaction. Le cyanoferride de potassium est considéré comme un sel double, c'est-à-dire comme une combinaison de percyanure de fer avec du cyanure de potassium : or, ce percyanure de fer n'existe pas à l'état de liberté, c'est un corps très-instable; il n'existe que dans le sel rouge de Gmelin, où il est retenu par le cyanure de potassium. Dès que l'on déterminera une réaction en présence de ce sel, il aura tendance à se décomposer : sur cette instabilité, ne peut-on pas faire reposer l'explication de cette réaction? En effet, exprimons cette idée en formule, et nous trouverons

$$Cy^3Fe^2 + Cy^3K^3 = Cy^2K^2 + Cy^3K^3 + Cy;$$

en ajoutant de la potasse en présence de l'oxyde de plomb, on aura :

$$\begin{aligned} & Cy^3Fe^2Cy^3K^3 + Cy + KO + PbO \\ = \; & Cy^2Fe^2Cy^3K^3 + CyK + PbO^2 \\ = \; & 2Cy\,Fe\,Cy^2K^2 + PbO^2. \end{aligned}$$

Ainsi, par cette formule, nous retombons sur 2 équivalents de cyanoferrure de potassium et sur de l'oxyde puce; c'est ce que nous rencontrons dans la réaction.

Le cyanoferride de potassium, que je considère dans cette circonstance comme du cyanoferrure, moins du potassium, et par conséquent comme possédant 1 équivalent de cyanogène libre, pourra

remplacer le cyanogène. Il est donc démontré que le cyanogène possède une analogie de plus avec le chlore, le brome et l'iode, celle de pouvoir, comme eux, être un oxydant énergique.

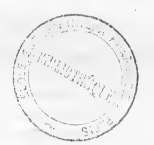
Si l'on examine l'ensemble de ce travail, on voit qu'il se compose de deux parties : dans l'une, je me suis attaché à réunir et à discuter divers modes d'oxydation connus, puis à présenter les divers points de vue sous lesquels on doit envisager aujourd'hui ces oxydations. Dans la seconde partie se trouvent les résultats de mes recherches particulières, qui m'ont fait envisager le cyanogène comme un oxydant énergique comparable au chlore.

Vu bon à imprimer :

Le 17 avril 1845.

LE DIRECTEUR DE L'ÉCOLE,

BUSSY.



IMPRIMERIE DE BACHELIER,
RUE DU JARDINET, 12.